

Approved For Release STAT
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120

Dec

Approved For Release
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF.15/P/2197
USSR
ORIGINAL:RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛУТОНИЯ С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ В
СВЯЗИ С ИХ РАСПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Бочвар А.А., Конобеевский С.Т., Кутайцев В.И.,
Меньшикова Т.С., Чеботарев Н.Т.

Развитие атомной энергетики сделало необходимым широкое изучение основных материалов атомных реакторов и прежде всего ядерного горючего-урана, плутония и их сплавов.

По одному из основных ядерных материалов - урану опубликовано значительное количество исследований, по плутонию же количество опубликованных работ еще невелико и основные закономерности его поведения при взаимодействии с другими металлами остаются еще недостаточно освещенными в литературе.

В докладе авторы ставят своей задачей изложить некоторые закономерности, установленные при изучении взаимодействия плутония с различными металлами.

Характер взаимодействия плутония с другими элементами в значительной степени определяется его структурой и основными физико-химическими свойствами, существенно отличными от структуры и свойств обычных металлов /1,2,3/.

Для изучения влияния легирующих элементов на свойства плутония большое значение имеет знание диаграмм состояния сплавов плутония с другими элементами.

Ввиду невозможности в кратком докладе дать полный анализ характера взаимодействия плутония со всеми элементами периодиче-

25 YEAR RE-REVIEW

ской системы ниже будут рассмотрены характерные примеры взаимодействия и некоторые типичные диаграммы состояния.

Сплавы с металлами I группы

С щелочными металлами плутоний в твердом состоянии не взаимодействует. Эти элементы являются активными восстановителями большинства соединений плутония.

С медью и её аналогами плутоний образует ряд соединений: $PuCu_2$, $PuCu_4$ и $PuCu_6$ (см. табл. I). Диаграмма состояния плутоний-медь представлена на рис. I.

Сплавы с металлами II группы

Из щелочно-земельных элементов этой группы плутоний образует химические соединения с бериллием и магнием, с остальными элементами в твердом состоянии плутоний не взаимодействует.

На рис. 2 приведена диаграмма состояния плутоний-бериллий. В этой системе существует одно химическое соединение состава

$PuBe_{13}$, обладающее кубической структурой типа $NaZn_{13}$ с периодом решетки $a = 10,274 \text{ \AA}$. Температура плавления соединения около 1700°C .

Сплавы плутоний - бериллий обладают нейтронным излучением, максимальная интенсивность которого составляет $67 \cdot 10^6 \text{ н/кг/сек.}$

С цинком и его аналогами плутоний образует ряд химических соединений.

Сплавы с элементами III группы

С элементами III группы плутоний образует области твердых растворов на основе ξ и δ - фаз, причем растворимость элементов зависит от порядкового номера, изменяясь, например, для δ - фазы от 13,6 % (ат.) в системе плутоний - алюминий до 3 % (ат.) в системе плутоний - таллий.

Примером взаимодействия плутония с элементами III группы может служить система плутоний-алюминий (рис. 3). Эта система характеризуется наличием 5-ти химических соединений - Pu_3Al , $PuAl$, $PuAl_2$, $PuAl_3$, $PuAl_4$, структура указанных соединений приведена в таблице I.

Сплавы в состоянии δ - фазы легко фиксируются при комнатной температуре. При температуре около 175°C δ - фаза испытывает очень вяло идущий эвтектоидный распад $\delta \rightarrow \beta + Pu_3Al$

При комнатной температуре равновесному состоянию распавшихся сплавов отвечает структура $\alpha + \text{PuAl}$.

β - фаза плутония способна растворять небольшие количества алюминия и может быть зафиксирована закалкой.

Сплавы плутония с алюминием являются слабыми излучателями нейтронов.

С элементами III группы - индием и таллием, характеризующимися значительно большим атомным радиусом, чем алюминий, количество химических соединений уменьшается. Каждый из этих элементов образует по 2 химических соединения состава Pu_3In , Pu_3Tl и Pu_3In , Pu_3Tl . Характерно, что все образующиеся соединения со стороны плутония типа Pu_3X по существу являются изоструктурными (соединение Pu_3Al отличается лишь небольшой тетрагональностью при том же характере расположения атомов в решетке). Соединения же со стороны других элементов типа PuX_3 имеют различную кристаллическую структуру, что можно объяснить влиянием особенностей строения каждого из этих легирующих элементов.

Сплавы с металлами IV группы

С элементами четвертой группы - кремнием, германием, оловом и свинцом плутоний образует ряд химических соединений. Аналогично взаимодействию плутония с элементами III группы способность к образованию химических соединений понижается с увеличением атомного номера элементов. Для примера на рис.4 приведена система сплавов $\text{Pu} - \text{Pb}$.

В этой системе имеются два соединения, одно из которых, соответствующее формуле PuPb_3 , достаточно устойчиво, а второе соединение, лежащее в интервале концентраций 30-50 (ат.%) Pb , неустойчиво в атмосферных условиях. О сплавах с переходными элементами IV группы, см. далее.

Сплавы с металлами V группы

Из элементов V группы изучено взаимодействие плутония с висмутом. Диаграмма состояния $\text{Pu} - \text{Bi}$ приведена на рис.5.

Сплавы с металлами переходных групп

С переходными элементами IV группы Ti , Zr , Hf плутоний образует твердые растворы на основе решеток ξ и δ - фаз.

Примером взаимодействия плутония с этими элементами может служить система плутоний - цирконий. На рис.6 приведена диаграмма состояния $Pu - Zr$ в интервале концентраций от 0 до 100% (атомных) Zr . Между ϵ и δ -фазой плутония и цирконием существуют области твердых растворов.

В интервале концентраций 12,1 - 20,6 (ат.) % циркония δ -фаза при температуре ниже 350°C испытывает превращение в новую фазу со сложной кристаллической структурой. Эта фаза соответствует составу Pu_6Zr и обладает ромбической решеткой с периодами $a=10,39 \text{ \AA}$, $b=10,44 \text{ \AA}$, $c=11,18 \text{ \AA}$. Количество формульных единиц на одну элементарную ячейку 8, рентгенографическая плотность 16,7 г/см³. Фаза Pu_6Zr обладает областью гомогенности от 12,1 до 20,6 (ат.) %. В случае ускоренного охлаждения сплавов с 3,9 - 22,9 (ат.) % циркония из области δ - фазы образование Pu_6Zr подавляется и при комнатной температуре фиксируется состояние δ -фазы. При содержании менее 12,1 (ат.) % циркония δ -фаза претерпевает очень вяло идущий эвтектоидный распад $\delta \rightarrow \epsilon + Pu_6Zr$.

При содержании циркония более 21% (ат.), δ -фаза также претерпевает вяло идущий эвтектоидный распад $\delta \rightarrow Pu_6Zr + PuZr_2$. Соединение $PuZr_2$ обладает гексагональной решеткой с периодами $a=5,060 \pm 0,002 \text{ \AA}$. $c=3,119 \text{ \AA}$. Эта фаза устойчива до температуры 450°C.

Растворимость циркония в β -фазе плутония составляет около 6.3 (ат.) %. Эта фаза может быть зафиксирована при комнатной температуре закалкой.

При взаимодействии с элементами У-УШ групп переходных металлов в отличие от элементов IV группы плутоний не образует значительных областей твердых растворов и проявляет способность к образованию интерметаллических фаз, количество которых возрастает по мере увеличения порядкового номера элемента в данном периоде. Так, например, в четвертом периоде с ванадием и хромом плутоний не образует интерметаллических соединений, с марганцем же и элементами железной группы он образует ряд интерметаллических фаз, число которых возрастает от одного у марганца до пяти у никеля. На рис. 7 и 8 приведены диаграммы состояния плутония с хромом и железом*).

*) Опубликованная диаграмма состояния $Pu - Fe$ /4/ полностью совпадает с диаграммой состояния, построенной в СССР.

Сплавы плутоний-хром дают простую диаграмму состояния эвтектического типа с точкой эвтектики при температуре 615°C и концентрации хрома менее 2,2 (ат.) %.

В системе сплавов $\text{Pu} - \text{Fe}$ имеются два интерметаллических соединения - Pu_6Fe и PuFe_2 . Со стороны плутония наблюдается растворимость железа в ϵ и δ - фазах.

С марганцем и элементами железной группы плутоний образует интерметаллические соединения типа PuX_2 , образующиеся из жидкого состояния, кроме фазы PuNi_2 . Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям, исключая PuNi_5 , дающее на диаграмме открытый максимум. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае взаимодействия плутония с переходными металлами У и VI периода. Например, с переходными элементами У периода-ниобием и молибденом плутоний также не образует интерметаллических соединений, в то время как с последующими элементами, в частности с рутением, образуются интерметаллические фазы.

На рис.9 приведена диаграмма состояния сплавов плутоний-молибден. На рис.10 приведена диаграмма состояния плутония с одним из переходных элементов шестого периода-осмием.

Диаграмма $\text{Pu} - \text{Os}$ в приведенной области концентраций характеризуется наличием ряда соединений: трех промежуточных фаз переменного состава η , θ , θ' и двух фаз, отвечающих стехиометрическому составу Pu_5Os_3 и PuOs_2 . Осмий обладает заметной растворимостью - до 6,8 (ат.) % - в ϵ -фазе плутония. Растворимость в δ -фазе оценена около 0,3 % и в γ , β , α - менее 0,24 %. Сопоставляя растворимость в плутонии осмия и других элементов VIII группы, можно видеть большую растворимость переходных элементов VI периода по сравнению с переходными элементами IV периода. Это можно объяснить уменьшением разницы в величине атомных радиусов этих элементов по сравнению с плутонием.

Сплавы с металлами актинидной группы-торием и ураном.

С этими элементами актинидной группы плутоний образует области твердых растворов. Такой характер взаимодействия является следствием близкой химической природы этих металлов, принадлежащих к группе 5 f - элементов и обладающих сходным строением внешней части электронного облака. На рис.11 приведена диаграмма состояния плутоний-торий. В системе имеется одно интерметаллическое

соединение состава Pu_2Th *), образующееся по перитектической реакции при температуре $595^{\circ}C$.

Со стороны плутония образуются области твердых растворов на основе ϵ и δ - фаз. Максимальная растворимость в ϵ - фазе составляет 5,6 % (ат.) Th , а в δ фазе - 3,3% (ат.) Th . При температуре $\sim 300^{\circ}C$ δ - фаза испытывает эвтектоидный распад $\delta \rightarrow \gamma + Pu_2Th$. В сплавах, содержащих более двух процентов тория, δ - фаза способна фиксироваться при комнатной температуре. Со стороны тория образуются значительные области твердых растворов на основе α и β - тория. При температуре около $600^{\circ}C$ β -фаза тория испытывает эвтектоидный (дистектоидный) распад $\beta \rightarrow Pu_2Th + \alpha Th$. Появившаяся в литературе диаграмма состояния $Pu - Th$ Уолдрона /4/ в основных чертах подобна, однако, в этой диаграмме отсутствуют область растворимости плутония в β -фазе тория и области, связанные с превращениями $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ плутония. Имеется также некоторое отличие в интервалах растворимости плутония в α - тории.

При взаимодействии плутония с ураном, имеющим более близкое по сравнению с Th строение атома и меньшее отличие в величине атомного радиуса, возникают широкие области твердых растворов как на основе модификаций плутония и урана, так и на основе новых фаз. Как видно из диаграммы (рис.12) ϵ - фаза плутония и γ -фаза урана, образуют непрерывный ряд твердых растворов. В области высоких температур в интервале концентраций 2-70 % U образуется твердый раствор на основе X' - фазы со сложной кристаллической структурой. При комнатной температуре имеется широкая область (25-80 % U) твердых растворов на основе β' -фазы, обладающей тетрагональной решеткой ***) с периодами $a=10,73 \text{ \AA}$,

*) По данным /5/ Коффенбери и Уолдрон фаза Pu_2Th обладает условно ромбической решеткой с периодами $a=9,820$, $b=8,164$, $c=6,681 \text{ \AA}$ $\rho = 14,0 \text{ г/см}^3$. Расчет рентгенограмм, проведенный в СССР, не подтвердил указанные данные.

**) По данным /5/ β' - фаза (по обозначениям американских авторов дзета - фаза) обладает кубической структурой.

$C = 10,44 \text{ \AA}$, с 56 атомами на одну элементарную ячейку. Рентгенографическая плотность этой фазы $18,5 \text{ г/см}^3$ (при содержании урана 20%).

Сплавы, содержащие до 17% урана, при охлаждении проходят через область твердого раствора на основе β -фазы плутония. При комнатной температуре равновесному состоянию сплавов содержащих до 25% урана соответствует структуре $\alpha + \beta'$.

Растворимость урана в α -фазе плутония менее 2%.

Фазы β' и β - плутония в сплавах до 25% урана обладают высокой способностью фиксироваться при комнатной температуре даже при весьма медленном охлаждении. При охлаждении сплавов с 9-17% урана до комнатной температуры структура их соответствует β -фазе плутония.

X' -фаза и твердый раствор на основе β -фазы урана могут быть зафиксированы при комнатной температуре путем закалки.

В заключение следует отметить, что сплавы на основе плутония изучены не хуже чем сплавы большинства основных технических металлов.

Настоящий доклад составлен на основании материалов авторов, а так же сотрудников Багровой В.И., Иванова О.С. Смотрицкого Г.С., Смотрицкой Е.С. и др.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Конобеевский С.Т. Диаграммы состояния некоторых систем на основе плутония. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1-5 июля 1955 г. Заседания отделения химических наук 362 Москва (1955).
2. Jette E.R. I. chem. Phys. 23 (2) 365 (1955).
3. Ball J.G. Nature 173 535 (1954).
4. Waldron M.B. Atomics and Nucl. Eng. 8 (10), 383 (1957)
5. Coffinberry A.S. and Waldron M.B. Progress in Nuclear Energy Ser V 1 Metallurgy and Fuels 354-410 (1956).

N 2197

**кристаллическая структура некоторых
высоко двойных соединений плутония.**

то.ч.- тетра. объёмная
гекс.- гексоганальная
ромб.- ромбическая
х

[illegible]

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ №1

Металл	Соединение	Структурный тип	Окислительная способность	Период решетки, Å	Число электронов в атоме	Плотность, г/см³	Вязкость, динамическая, г/см	Металл	Соединение	Структурный тип	Окислительная способность	Период решетки, Å	Число электронов в атоме	Плотность, г/см³	Вязкость, динамическая, г/см
Углерод	$PuAl_3$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,27 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Углерод	$PuAl_3$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,27 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Титан	$PuTi_2$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Титан	$PuTi_2$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Цезий	$PuCs$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Цезий	$PuCs$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Барий	$PuBa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Барий	$PuBa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Кальций	$PuCa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Кальций	$PuCa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Стронций	$PuSr$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Стронций	$PuSr$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Лантан	$PuLa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Лантан	$PuLa$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Селений	$PuSe$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Селений	$PuSe$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Телур	$PuTe$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Телур	$PuTe$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Йод	PuI	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Йод	PuI	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Бром	$PuBr$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Бром	$PuBr$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Хлор	$PuCl$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Хлор	$PuCl$	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10
Фтор	PuF	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10	Фтор	PuF	Центрированная кубическая	1	$a = 4,10 \pm 0,02$ $c = 1,37 \pm 0,02$	6	6,89	10,10

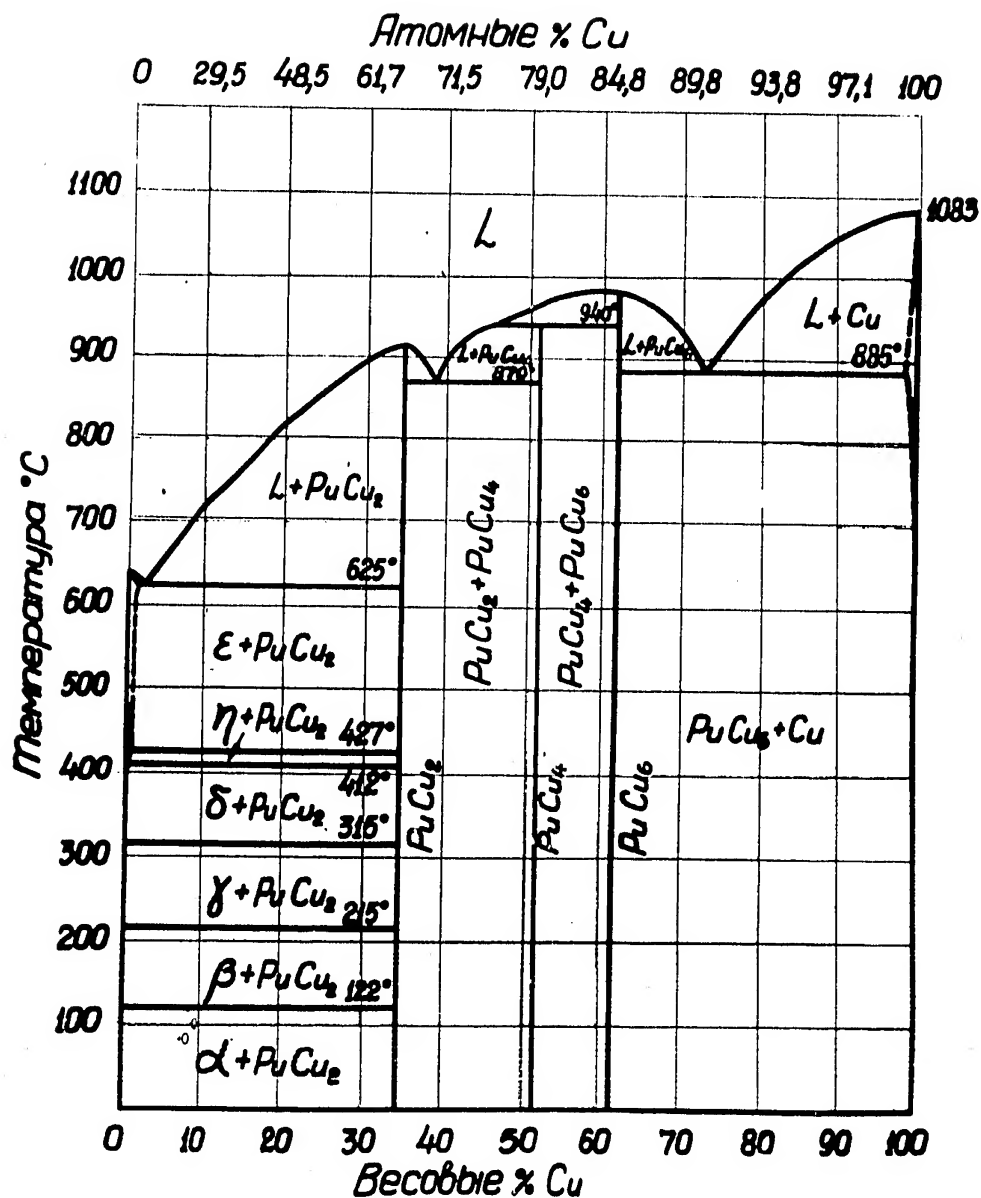
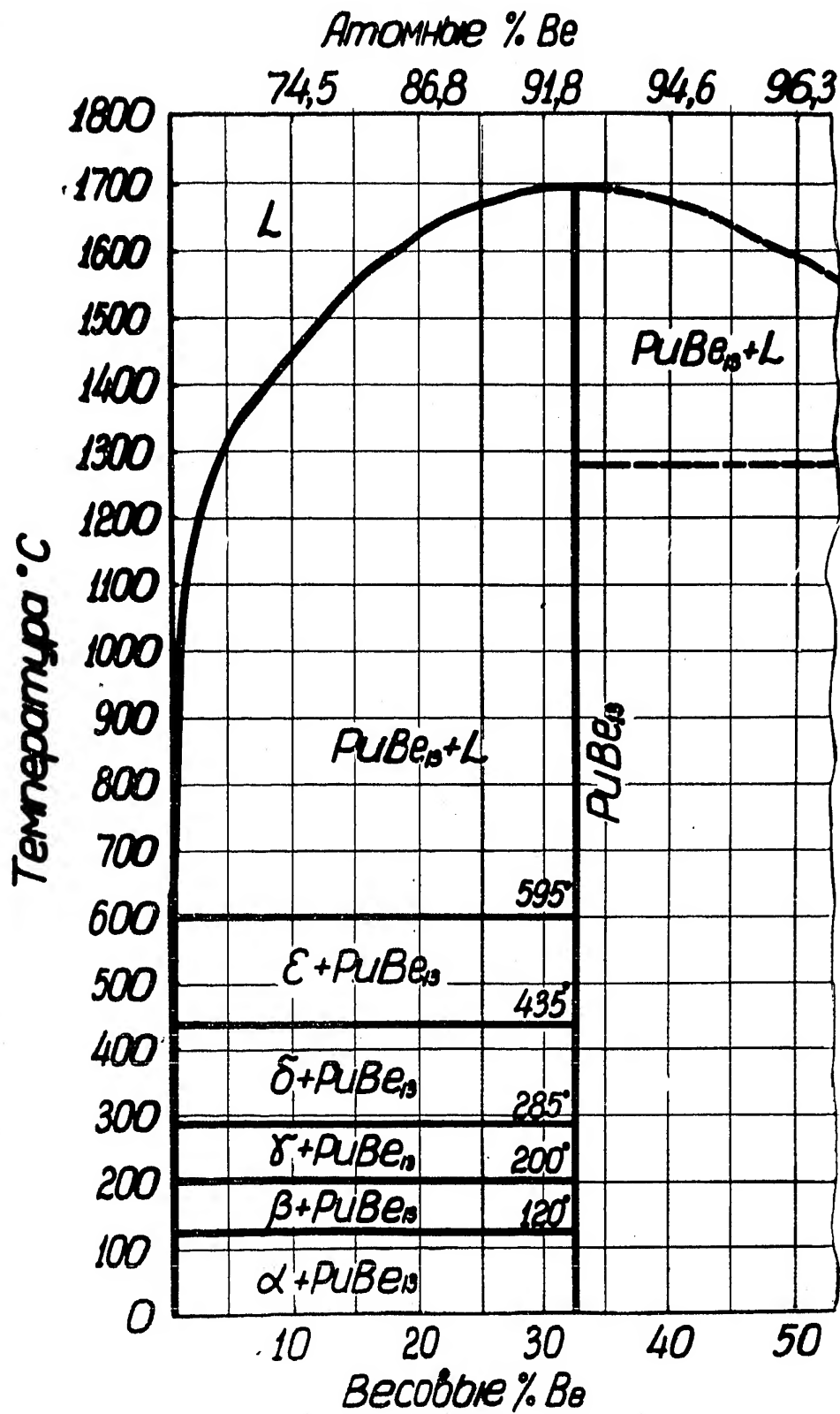


Рис. 1. Диаграмма состояния плутоний-медь.



N 2197

Рис. 2. Диаграмма состояния плутоний-бериллий.

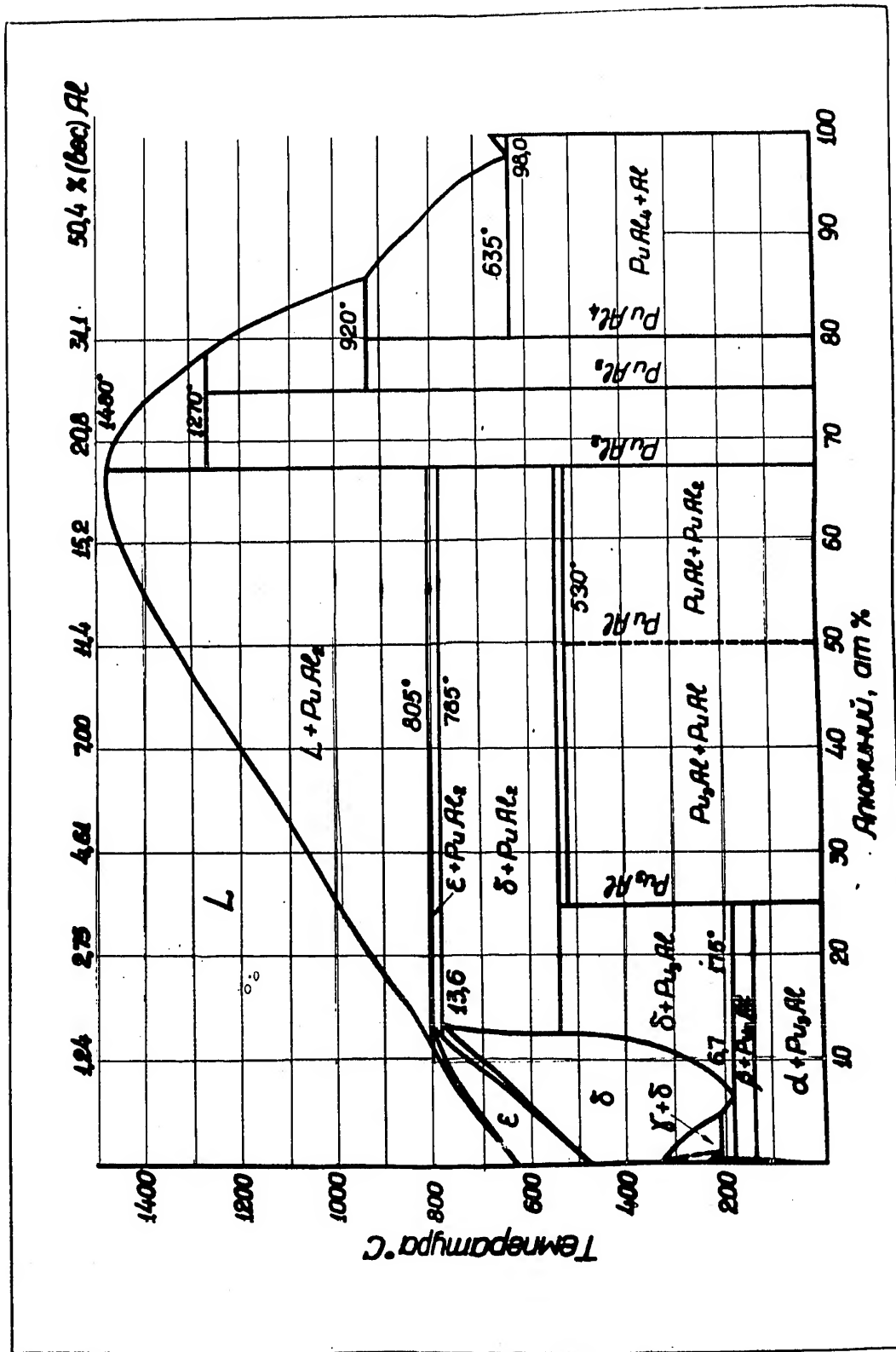


Рис.3. Диаграмма состояния плутоний-алюминий.

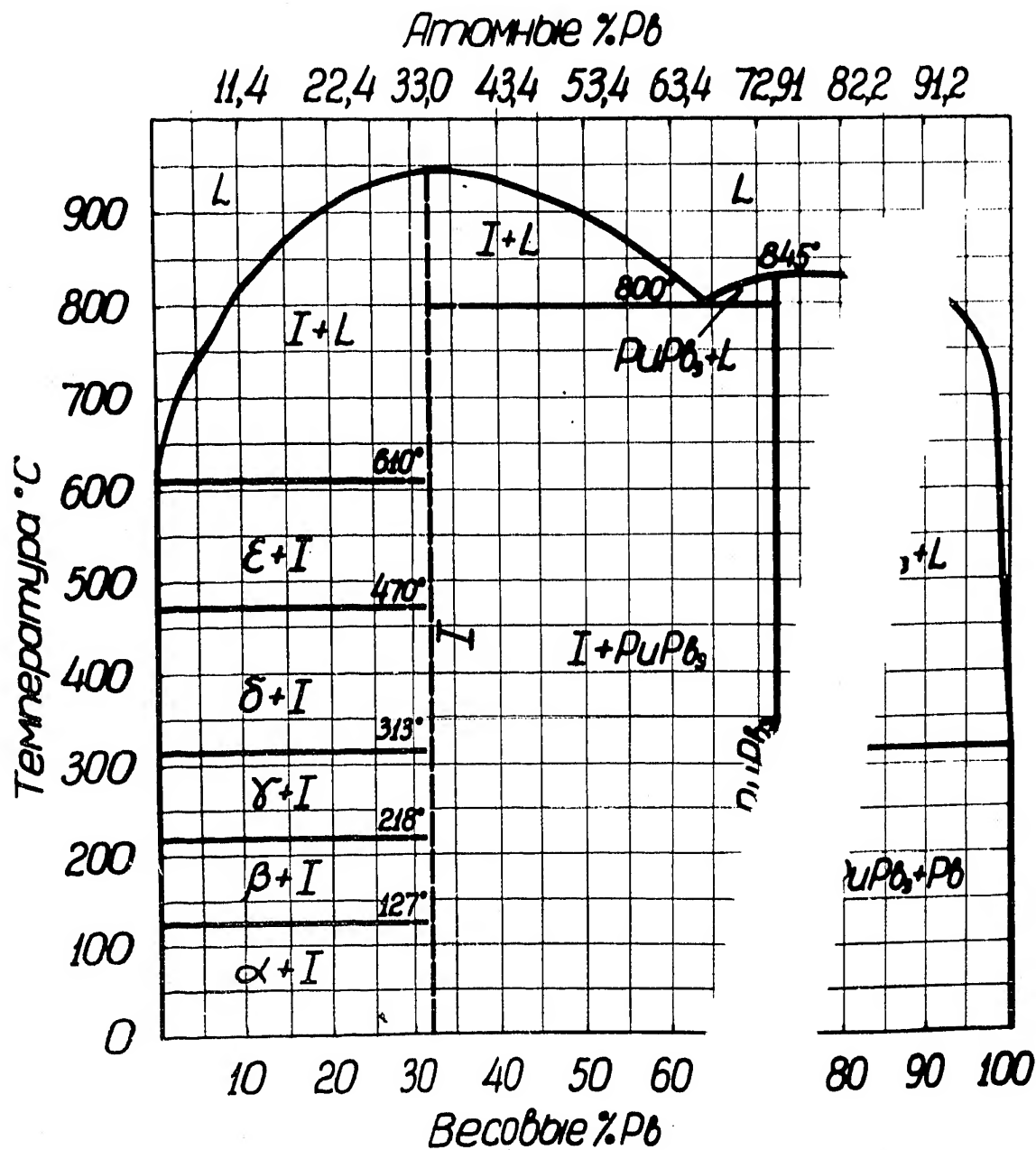


Рис. 4. Диаграмма состояния лутоний-свинец.

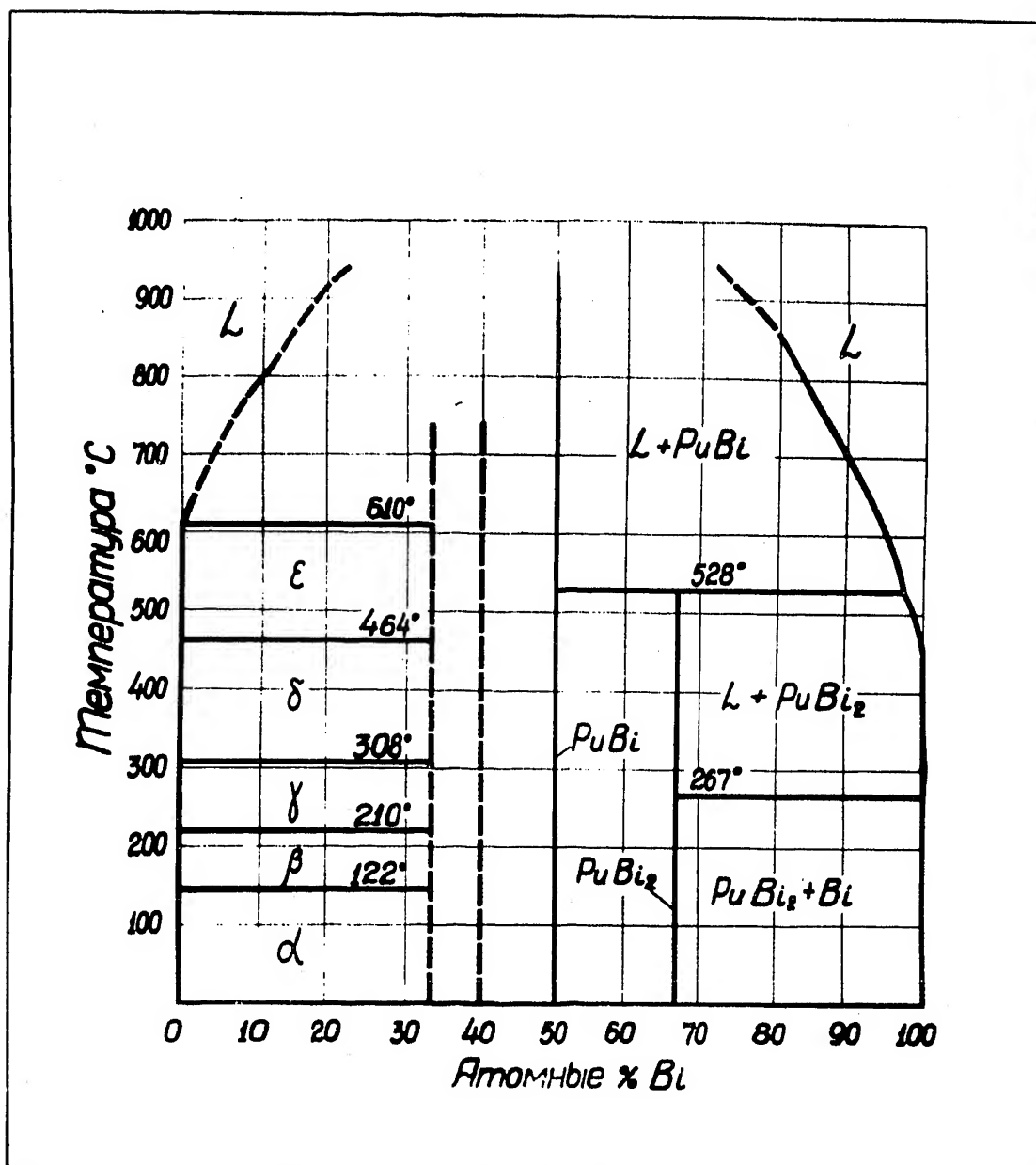


Рис.5. Диаграмма состояния плутоний-висмут.

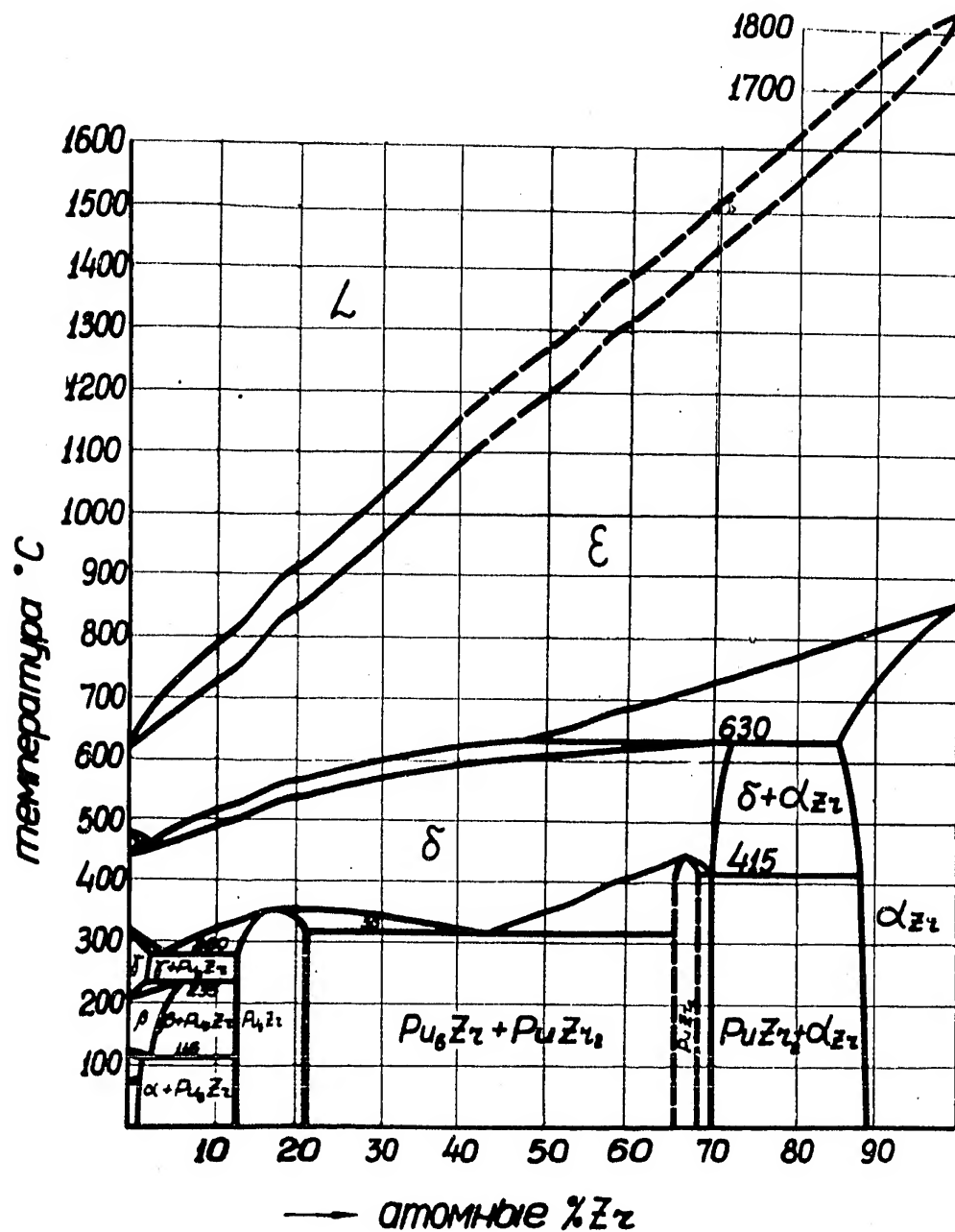


Рис.6. Диаграмма состояния плутоний-цирконий.

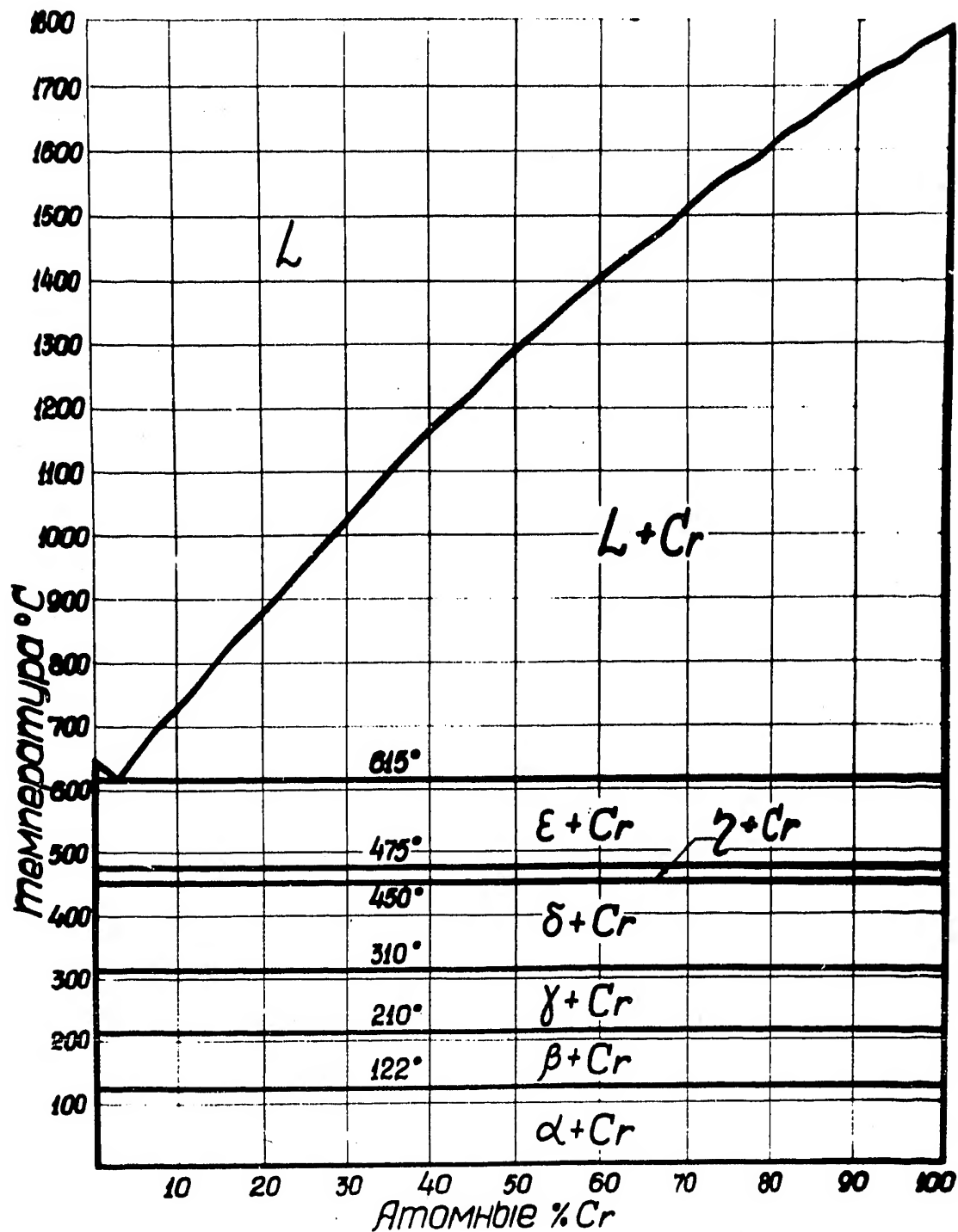


Рис.7. Диаграмма состояния плутоний-хром.

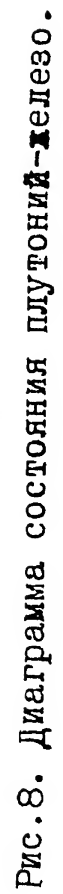


Рис. 8. Диаграмма состояния плутоний-железо.

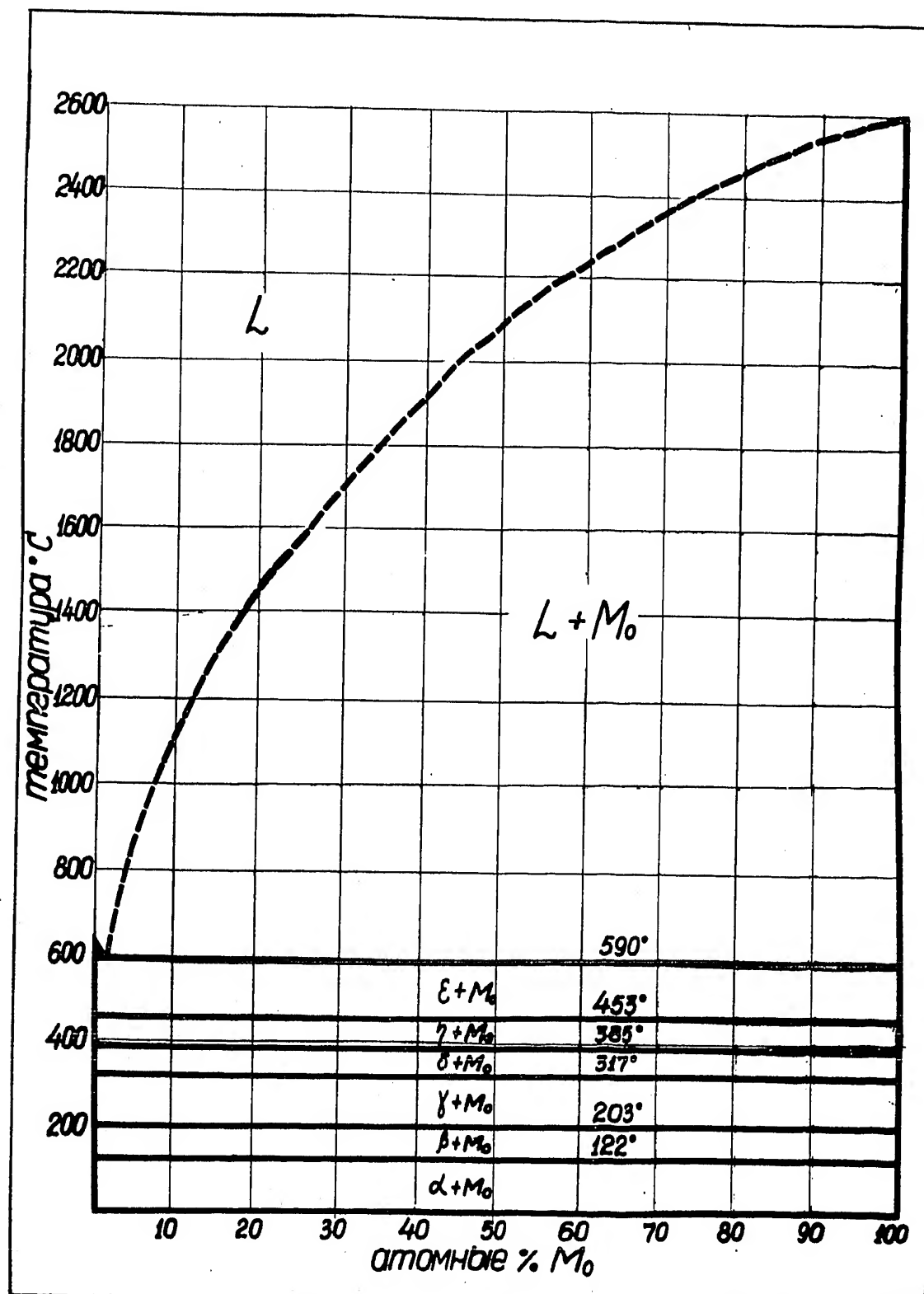


Рис.9. Диаграмма состояния плутоний-молибден.

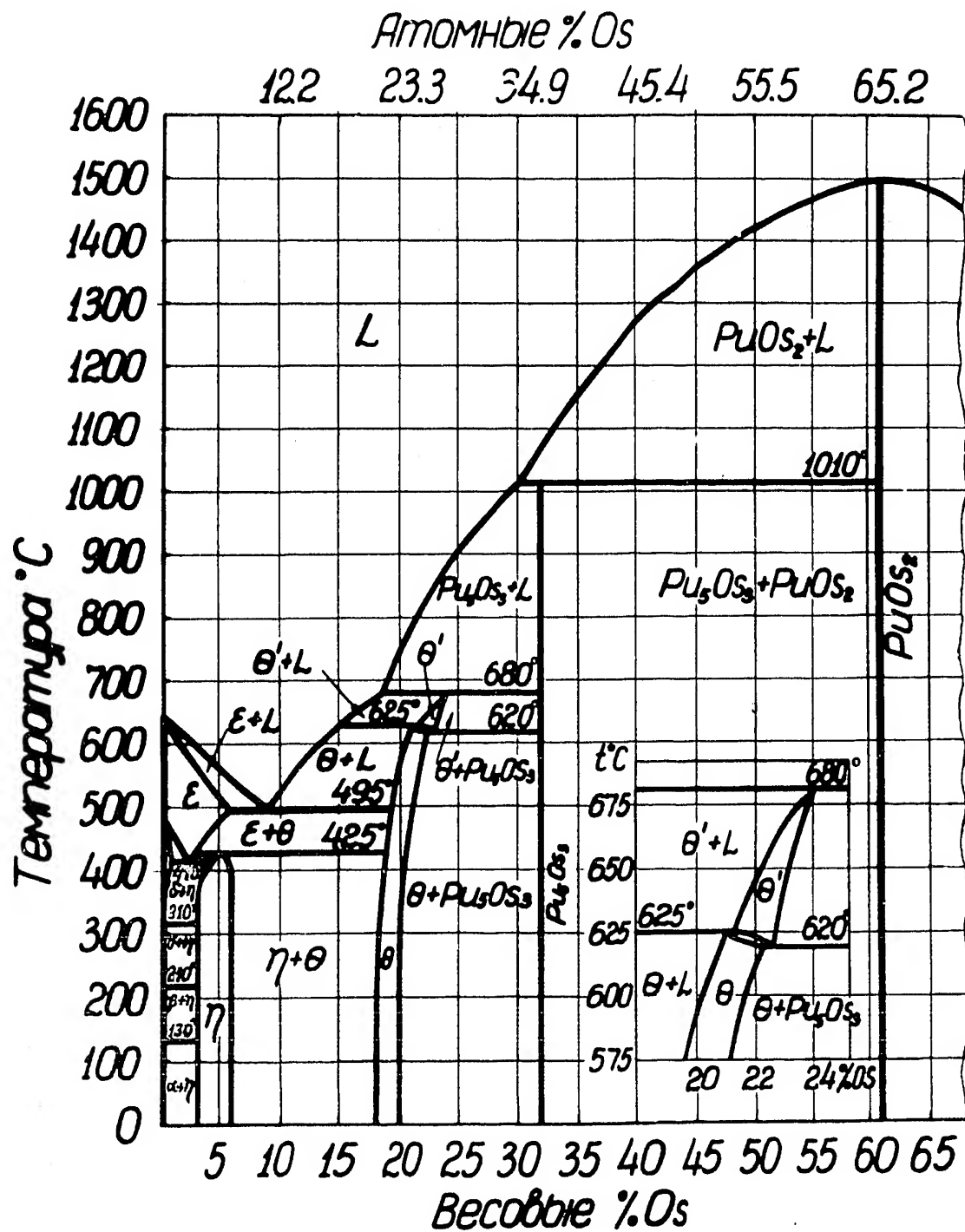


Рис. 10. Диаграмма состояния плутоний-осмий.

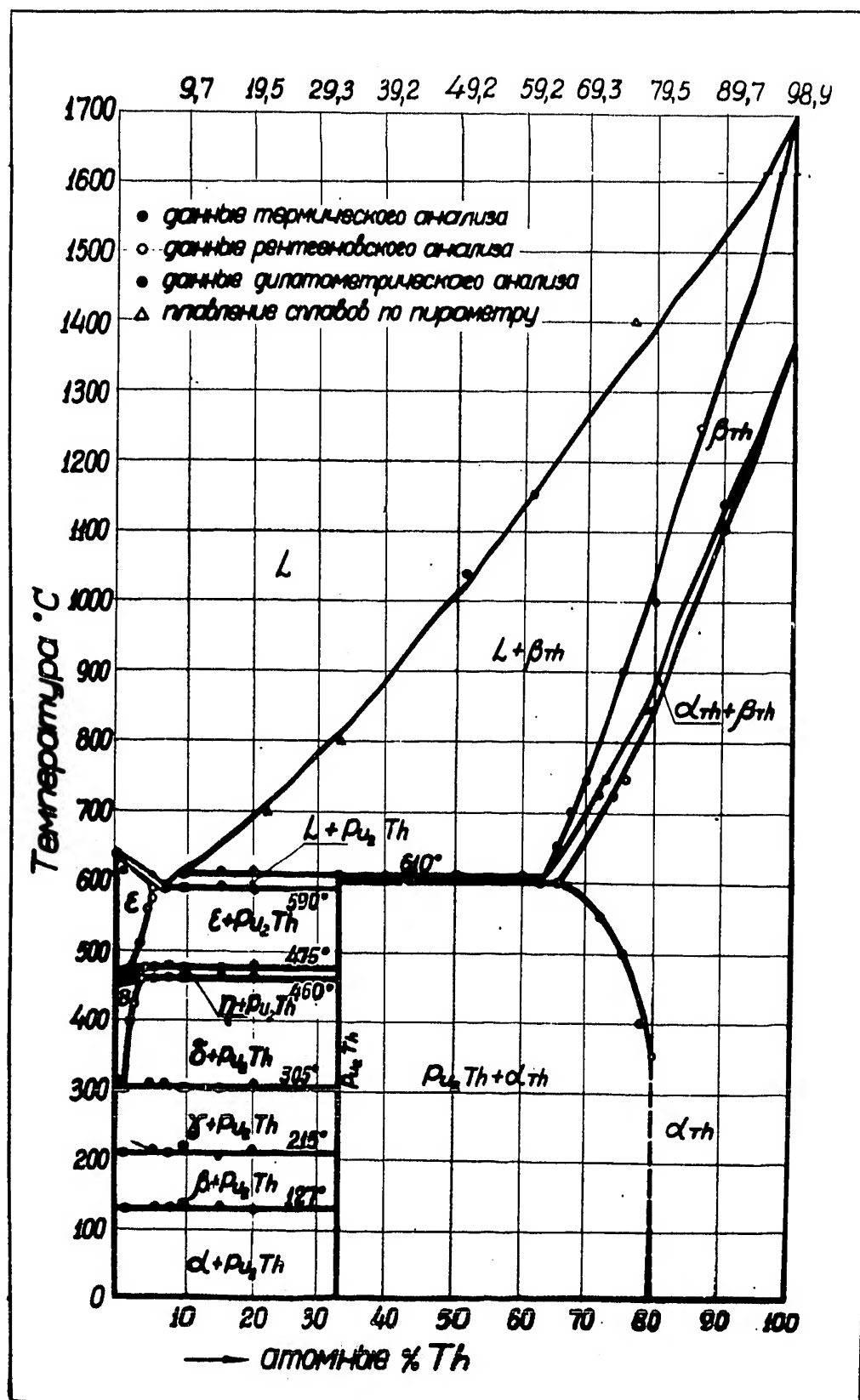


Рис. 11. Диаграмма состояния плутоний-торий.

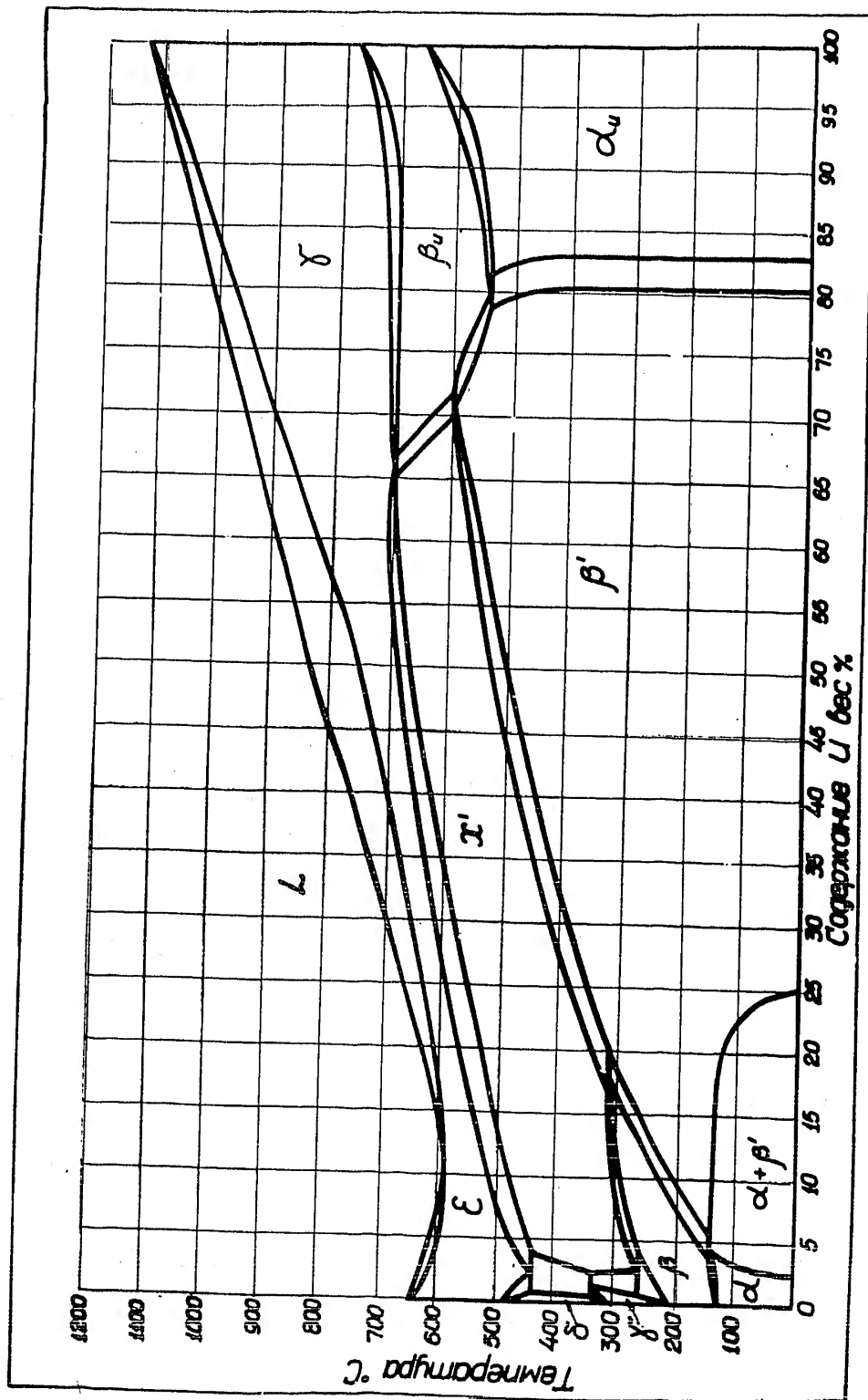


Рис.12. Диаграмма состояния плутоний-уран.

1.2187



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/Conf./15/P/2197
USSR
Corrections
23 July 1953

№ стр.	№ строки	Напечатано	Следует читать
3	2 сверху	$\Delta + Pu AC$	$\Delta + Pu_3 AC$
10	Табл. № 1 Раздел "Уран"	(20-70% и)	(2-70% и).
6	2 сверху	595°C	610°C

25 YEAR RE-REVIEW